SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

Patent Number:

JP1321432

Publication date:

1989-12-27

Inventor(s):

NISHIJIMA TOYOKI; others: 01

Applicant(s):

KONICA CORP

Requested Patent:

JP1321432

Application Number: JP19880155208 19880622

Priority Number(s):

IPC Classification:

G03C1/06

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To improve the deterioration of the light resistance of a color image and the photographic performance of the title material due to aging preservation by incorporating a specified compd. and a nonphotosensitive fine particle of silver halide in at least one layer of photographic constituting layers. CONSTITUTION: The photosensitive material comprises the photographic constituting layers conto, at least one layer of photosensitive silver halide emulsion layers which are mounted on a supporting body, and at least one kind of the compd. shown by formula I is incorporated in at least one layer of the photographic constituting layers. The substantially nonphotosensitive fine particle of the silver halide is incorporated in at least one layer of the photographic constituting layers. In formula I, R1 and R2 are each alkyl, alkenyl, cycloalkyl, aryl or heterocyclic ring group. Thus, the deterioration of the photographic performance due to the aging preservation of the photosensitive material, is prevented, and the light resistance of the color image is improved.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

◎ 公 開 特 許 公 報 (A) 平1-321432

@Int.Cl. 4

識別配号

庁内整理番号

@公開 平成1年(1989)12月27日

G 03 C 1/06

7102-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

❷発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

刻特 顧 昭63-155208

郊出 題 昭63(1988) 6月22日

@発明者 西 鴝

豊富

神奈川県小田原市堀ノ内28番地 コニカ株式会社内

@発明者 丹地 正樹

神奈川県小田原市堀ノ内28番地 コニカ株式会社内東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

の出 顋 人 コニカ株式会社

明细

1. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化級乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化級写真構成層を有するハロゲン化級写真機成層の少なくとも1層に下記一般式〔I〕で示される化合物の少なくとも1層に実質的に非感光性の数粒子ハロゲン化級を含有することを特徴とするハロゲン化級写真感光材料。

一般式〔1〕

R . - S - S - R .

(式中、R」およびR」は各々、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基またはヘテロ環葉を表す。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関し、詳

しくは、色紫画像の射光性が改良され、かつ、ハロゲン化銀写真感光材料の経時保存での写真性的の劣化が改良されたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

(発明の背景)

ハロゲン化銀写真感光材料を用いたカラー写真方式においては盈常酸色法による色再現方法が採られ、青感性、緑感性ならびに赤感性の感光性ハロゲン化銀乳剤器に、それぞれ余色関係にある発色剤、すなわちイエロー、マゼンタおよびシアンに発色するカブラーを含有せしめたハロゲン化銀カラー写真感光材料が使用される。

上記のイエロー色 個像を形成させるために用い られるカブラーとしては、例えばアンルアセトア ニリド系カブラーが挙げられ、またマゼン タ色 置像形成用のカブラーとしては例えばピラゾロン ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾ ールまたはインダゾロン系カブラーが知られてお り、更にンアン色画像形成用のカブラーとしては、 例えばフェノールまたはナフトール系カブラーが 一般的に用いられる。

マゼンタ色素を形成するために広く使用されているカプラーとしては、例えば5-ビラゾロン類がある。

イエロー、シアンおよびマゼンタの各色素は、 従来より色画像保存性を向上させるために種々の 改良手段がなされている。

しかしながら、3個の色素の内最も耐光性が劣るのはマゼンタ色素であり、珠に近年、写真の保存状態も多様化してきており、単なる保存からディスプレイ的な要素が強くなっているため、この問題は更に深刻であり、大幅な改良が強く望まれていた。

そこで5-ピラゾロン系マゼンタカプラーの欠点である上記財光性を改良するため種々の方法が提案されている。

例えばフェノール系退色防止剤が種々提案されたが、その改良には限度があり更なる改良が望まれていた。

また、金属競体系の退色防止剤も多く過去され

一般或〔1〕

R . - S - S - R .

式中、RiおよびRiは各々、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、フリール基またはヘテロ環路を表す。

以下、本発明をより具体的に説明する。

先ず、上記一段式(I)で示される化合物について説明する。

た。これらは耐光性改良効果は大きいものの、 着色を生じたり、 未処理試料の経時保存により写真性能が劣化するという問題があった。 従って、 経時保存による写真性能の劣化がなく、 マゼンタ 顕像の耐光性を改良する方法の開発が望まれていた。 (発明の目的)

従って本発明の目的は、写真感光材料の経時保存による写真性組の劣化なく、色圏像の耐光性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明の上記目的は、支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化級乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記写真構成層の少なくとも1層に下記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種を含有し、かつ前記写真構成層の少なくとも1層に実質的に非感光性の微粒子ハロゲン化銀を含有するハロゲン化銀写真感光材料によって達成された。

u 👣

ンズチアゾリル、ペンズオキサゾリル、ピリミジニル、インドリル、ピロロリル、ピラゾリル、ブリニル、キノリル、イソオキサゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、トリアゾリル、フリル、サクシンイミド-イル等)を設す。

これらR.R.で表される各基は更に厳換基を 有するものを含み、 歴換基としては、例えばハロ ゲン原子ならびにアルキル、アリール、 ヒドロキ シル、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、ア シルアミノ、スルホンアミド、アリールオキシ、 アルキルチオ、アリールチオ、カルバモイル、ス ルファモイル、スルホニル、ニトロ、シアノ、カ ルポキシル、アリールアミノ、アルコキシカルポ ニル、アシルまたはアシルオキシ等の基が挙げら れる。

一般式(I)で示される化合物の内、R.及びR.の少なくとも一方がアルキル基である化合物がより好ましい。

以下に本発明の具体的な化合物例を示すが、これらによって限定されるものではない。

BEST AVAILABLE COPY

特開平1-321432 (3)

		•		14 ini	71 321402 (3)
•	R 1 ~ S ~ S ~ F	t ,	化合物	R i	R,
化合物	R .	R s	(13)	C, H, -	NHSO,C,H.
(1)	C.H	-C*H*		(massion.
(2)	C4H	-C.aHas	(14)	1	-() ₁
(3)	(t)G ₀ H ₁ , —	- CH2CH = CH3			
(4)	CH,OCH,CH, -	-C.H.1(1)	(15)	C*H*OCOCH*CH* -	- CH 2 CH 2 COOC 2 H 8
(5)	. H	-{ B	(16)	н >	C00C, , H . ,
(6)		-сн.	(17)	CH ₃ -	
(7).	CaHa —		(1/)	NHCOC'H'(f)	NHCOC, H, (+)
(8)	(t)C ₄ H ₁₇ -	HHCOC, H.(E)	(18)	C ₄ H _{1.3} -	OC.111
(8)		NHCOC, H, (t)	(19)	Caffin(t)	G.H., r(t)
(10)	CH € −	OC. H.	(20)	OC, H,	oc.н.
(11)	C.H		(21)	-CR	NHCOC, H, (L)
			. ~	CH. CH.	CR,
(12)	(t)C ₆ H ₁ ,-	─ (H)		NHCOCO CH.	NHCOCO CH ₃
化合物	R , C3H7(i)	. R. C.H.(i)	化合物	R	R s
(22)	OC'8*	OC.H.	(31)	NHCOCO- C.H.,(t)	CH, CH, Ct Ct Ct Ct Ct Ct Ct C
(23)	(1)C'H*	-C, H, (t)		CH.	CH,
(24)	OC, H, (t)	C*H*(f)	(32)	NHCO-C	NHCO (E)
(25)	NHCOC, .H.,	WHCCC 118 21	(33)	OC.H.	-Coc.H.
(26)	C000C,,H.,		(34)	C:H: (t)	-C ₀ H _{1,1} (t)
(27)	NHCO-	NHCOC, H, (t)	(35)	C,H,(i)	Ç,H,(i)
(28)	NHSO ₂ C, H,	-C,,R,		C3H7(1)	6 ₁ H ₇ (i)
(29)	WHCO-	C _a H ₁₇ (t)	1 モル当り	0.1~100モル%が	1、マゼンタカブラー 5 好ましく、より好ま
(30)			盛加され		•. , ては、 マゼンタカプ と銀乳剤層が好ましい

が、その隣後層に存在させてもよい。

これら本発明の化合物を分散させるのに有効な 方法はカプラーの分散に対して用いられている方 法と同じである。

本発明の化合物は一般に油溶性であり、温常は米国特許2,322.027号、同2.801.170号、同2.801.171号、同2.272,191号および同2.304.940号に記載の方法に従って高沸点溶媒に、必要に応じて低沸点溶媒を併用して溶解し、分散して観水性コロイド溶液に添加するのが肝ましく、このとき必要に応じてカブラー、ハイドロキノン誘導体、紫外線吸収剤あるいは公知の返色防止剤等を併用しても何ら進し支えない。公知の退色防止剤としては、特別昭61-143754号に記載の化合物を挙げることができる。

また、本発明の化合物を2種以上混合して用いても何ら差し支えない。

次に、本発明に用いられる実質的に非感光性の 徴粒子ハロゲン化銀について説明する。

実質的に非感光性の散粒子ハロゲン化銀の平均

粒子が実質的に均一形状である場合は、粒径分布は直径が投影面積としてかなり正確にこれを表わすことができる。

実質的に非感光性の散粒子ハロゲン化銀の酸加量は、0.01s/m²~1.00s/m²が適当であり、0.02~0.40s/m²が更に好ましい。

実質的に非感光性の微粒子ハロゲン化級は写真 構成層中の感光性層または非感光性層に抵加できるが、好ましくは一般式(I)で示される化合物 を含有する層または欝接層に添加することが好ま しい。

実質的に非感光性の数粒子ハロゲン化根は公知の方法により、容易に調製することができる。

又、この実質的に非感光性の微粒子ハロゲン化 銀は課光によって感光され現象される必要はない ため、化学増感されている乳剤を用いてもよいが、 むしろ化学熟成をしていない複度に低感度の乳剤 の方が好ましい。これらのハロゲン化級乳剤を予 は、酸性法、中性法、アンモニア法等の公知の混合 よく、又片倒混合法、同時混合法等の公知の混合 粒怪は、好ましくは0.01μm~0.20μmが適当であっ り、更に好ましくは0.01μm~0.10μmである。

ここでいう平均粒径とは、球状のハロゲン化銀粒子の場合は、その直径、また立方体等球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を同面積の円像に換算した時の直径の平均値であって、個々のその粒径がriであり、その数がniである時、下記の式によって下が定義されたものである。

$$\overline{r} = \frac{\Sigma \operatorname{niri}}{\Sigma \operatorname{ni}}$$

٠- ٠٠

なお上記 牧子怪は、上記の目的のために当該技術分野において一般に用いられる各種の方法によってこれを測定することができる。代表的な方法としては、ラブラウンドの「粒子怪分析法」 A.S.T.M.シンポジウム・オン・ライト・マイクロスコピー、1955年、94~122頁または「写真プロセスの理論」ミースおよびジェームズ共著、第3版、マクミラン社発行(1966年)の第2章に記載されている。この粒子径は粒子の投影回饋か直径近似位を使ってこれを測定することができる。

方式のいずれを用いても開製できる。

上記ハロゲン化銀粒子は塩化銀合有率が 50モル %以上であるが、 90モル%以上が塩化銀である場合が好ましい。 残りのハロゲン化銀の大部分は臭 化銀であり、勿論すべて臭化銀でもよい。 用途に より沃化銀を含ませることができるが、その場合 でもしてル%未満である。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、例えばカラーネガおよびポジフィルムならびにカラー印図紙などであることができ、単色用のものでも多色用のものでもよい。

多色用ハロゲン化銀写真感光材料の場合には、 通常マゼンタ、イエローおよびシアンの各カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層ならびに非感光 性層が支持体上に適宜の層数および層頃で観層した構造を有しているが、飲度数および層頃は重点 性能、使用目的によって適宜変更してもよい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる感光性ハロゲン化銀としては臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀及び塩化銀等の通常のハロゲ

ン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができる。

また、塩化銀を80モル%以上含む塩臭化銀は、 迅速処理が可能であり好ましい。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、硫黄 増感法、セレン増感法、還元増感法、貴金具増感 法などにより化学増感される。

本発明に用いられるハロゲン化鉄乳剤は、写真 業界において、増感色素として知られている色素 を用いて、所図の波長域に光学的に増感できる。

本発明のハロゲン化級写真感光材料に用いられるパインダー (又は保護コロイド) としては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外にゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、蛋白質、糖誘導体、セルロース勝導体、単一あるいは共重合体の如き合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

本発明のハロゲン化機写真感光材料には、更に 硬膜剤、色満り防止剤、固像安定剤、可塑剤、ラ テックス、界面活性剤、マット剤、潜剤、帯電防

ポリエチレン被覆紙支持体上に上記数布波を膜厚が30μmとなるよう数布し、質に、この乳料層上にぜラチン、延展剤および硬膜剤を含有する数布液を数布し保護層を形成した。この試料を試料1とした。

試料1の乳剤層中に一般式 [I] の化合物および散粒子ハロゲン化銀を表 1 に示すように変化させた以外は試料1 と同様にして試料2~9を作製した。尚、化合物 [I] はカプラー 1 モルに対して0.5モル、散粒子ハロゲン化銀は塩化銀(0.1μm)を0.5mg/dn²添加した。

M - 1

得られた各飲料に感光計(コニカ株式会社製 KS-7型)を用いて緑色光でウェッジ露光を行った後、以下の処理を行った。 止剤等の低加剤を必要に応じて用いることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、当業界公知の発色現像処理を行うことにより國像を形成することができる。

(実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の実施の想像はこれらに限定されない。 実施例 1

下記に示すマゼンタカブター(M-1)50gを高沸点有機溶媒トリオクチルホスフェート80m2および酢酸エチル200m2の混合溶媒に溶解し、この溶液を分散助剤ドデンルペンゼンスルホン酸ナトリクム塩を含む5%ゼラチン水溶液に設加し、ホモジナイザーで分散した。得られた分散液を1,500m2に仕上げた後35℃で保湿した。この分散液を塗布用3%ゼラチン水溶液1,000m2に加えたものに、更に経歴性塩臭化銀乳剤400g(臭化銀80モル%含有、銀量30g)を添加し、塗布液を割裂した。この溶液を35℃で保湿した。

処理	1 1 程	処理温度	処理時間
発色	. 現象	32.80	3 分 30秒
課官	定着	32.80	1 分 30秒
水	洗	32.80	3 57 30 59

(発色現像被組成)

N-エチル-N-β-メタンスルホンアミド エチル-3-メチル-4-アミノアニリン

	気	酸	塩											4.	. 0 g	
۲	۴	ø	*	'n	r	7	ž	ン	疣	政	塩			2 .	. 0 g	
炭	政	カ	IJ	ゥ	4				•	•				25.	. O s	
塩	化	t	ŀ	IJ	ゥ	٨								0 .	·le	
臭	化	ナ	۲	ij	ゥ	4								0.	2 8	
無	水	亜	푡	酦	,	۲	y	ゥ	Υ.					2 .	0 g	
~	'n	ジ	ル	7	n	7	-	r		٠				10.	0 = 4	l
ボ	IJ	포	f	レ	×	1	IJ	7	-	r						
	(=	2 3	9 1	1	1	E 4	00)						3.	0 = 4	2

水を加えて1.4とし水酸化ナトリウムを用いてpH10.6に調整する。

(原白定着被组成)

エチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム塩 60.0g

 チオ硫酸ナトリウム
 100.0s

 重亜硫酸ナトリウム
 20.0s

 メタ重亜硫酸ナトリウム
 5.0s

水を加えて 1 4とし硫酸を用いて pH7.0に調整する。

得られたマゼンタ発色試料の耐光性および置布 試料の経時保存性を以下の方法で評価した。 〔耐光性〕

発色試料をアンダーグラス虽外曝露台を用い、 紫外線吸収フィルターを通して太陽光を40日間照射した時の初邊度(D。= 1.0)の退色率を倒定した。

(但し、D = 退色後の過度)

(经時保存性)

益布試料を50℃、80% R H の条件下に7日間保存した後、電光、現象処理し、即日試料からの階間(適度0.8~1.8のガンマ値)の劣化(△ァで示す)を測定した。

利(ST-1)を 4 mg/dm³、高沸点有機溶媒(DBP) を 3 mg/dm³およびゼラチンを 16mg/dm³の数布付量 となるように数数。

第2層:中間層

ハイドロキノン誘導体(HQ-1)を0.45mg/dm²、 高沸点有機溶媒(TINP)を0.45mg/dm²およびゼラ チンを 4 mg/dm²の 蓋布付量となる機に重数。

第 3 層 : 綠感光性乳剂層

然外線吸収剤(UV-1)を3 mg/dm²、(UV-2)を3 mg/dm²、TINPを4 mg/dm²、HQ-1を0.45mg/dm²およびゼラチンを14mg/dm²の設布付量となる

結果を表しに示す。

-		表		
試料No.	化合物(I)	微粒子AgX	耐光性	经時保存性
		有無	(退色率)	(<u>\(\(\(\(\(\) \) \) \)</u>
1(比較)	なし	無	45%	-0.15
2(")	比較 1 *	"	43	-0.16
3(//)	".	有	44	-0.14
4(")	例示 8	無	33	-0.23
5(本発明)	<i>"</i> 8	,有	31	-0.09
6(")	<i>"</i> 9	"	28	-0.09
7(//-)	// 14	"	27	-0.09
8(")	// 33	"	32	-0.11
9(//)	// 34	. 11	32	-0.11

* 比較化合物 1 S(CH, CH, COOC, 1, H, 1,),

表 1 から明らかな様に、本発明の試料は耐光性 が良く、かつ猛時保存性にも優れている。

零准例 2

コロナ放電処理したポリエチレン被覆低支持体上に、下記の各層を支持体側から順次塗設し、カ ラー感光材料を作成した。

第1層: 青感光性乳剂层

イエローカプラー (Y - 1) を 8 mg/dm²、 育感 性塩臭化銀乳剤 (塩化銀 20モル%、臭化銀 80モル %合有) を銀に換算して 3 mg/dm²、色固像安定化

第5層: 赤感光性乳剂磨

シアンカブラー (C-1) を 2 ng/dn²、(C-2) を 2 ng/dn²、高沸点有機溶媒 (TCP) を 4 ng/dn²、赤感光性塩臭化銀乳剤 (塩化銀 20モル%、 臭化銀 80モル%合有) を銀に換算して 3 ng/dn² およびゼラチン 14 ng/dn²の 監布付量となる様に監設。第 6 層 : 中間層

然外線吸収剤(UV-3)を 4 mg/dm²、 HQ-1を 0.2mg/dm²、 TINPを 2 mg/dm²およびゼラチンを 6 mg/dm²の盆布付量となる様に強設。

第7層:保護層

ゼラチンを 9 mg/dm²および PVPを 0.5mg/dm²の食 布付量となる様に登設。

(試料作成に用いた化合物)

DBP: ジプチルフタレート

TOP: トリオクチルホスフェート

TIMP: トリイソノニルホスフェート

TCP: トリクレジルホスフェート

PYP : ポリビニルアルコールのアクリル変性

共宜合体

EST AVAILABLE COPY

特開平1-321432 (プ)

$$\begin{array}{c|c} UV-1 & & & \\ & \vdots & & \\ N & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ &$$

得られた感光材料を試料10とした。

また、第3度に化合物 (I) および微粒子ハロゲン化級を設2に示す組合せで施加した以外は試料10と同様にして試料11~21を作級した。

これらの試料を実施例1と同様に露光、処理し、 マゼンタ画像耐光性および経時保存性を評価した。 その結果を表2に示す。

尚、化合物(I)および敬粒子ハロゲン化銀(実施例 1 と同じもの)の添加量は実施例 1 と同じにした。

表 1 から明らかな様に、本発明の構成によれば 耐光性に優れるばかりでなく、経時保存性が良好 なカラー感光材料が得られた。

また、飲料14~21の第3層から数粒子ハロゲン化銀を除き、同量を第2層に抵加した以外は同様の飲料22~29を作製し、同様の処理を行ったところ本発明の効果が認められた。

更に、感光性ハロゲン化銀乳剤として塩化銀を 99.8モル%含む塩臭化銀乳剤を用いた場合におい ても本発明の効果が認められた。

出願人 コニカ株式会社

		表 2		
試料No.	化合物〔I〕	数粒子AgX	耐光性	経時保存性
		有無	(退色率)	(<u>\(\(\(\(\(\) \) \) \)</u>
10(比 校)	なし	無	20%	-0.13
11(")	比較1*	"	19	-0.14
12(")	"	有	19	-0.13
13(")	例示 8	無	14	-0.17
14(本発明)	w 8	有	11	-0.09
150 ")	" 15	"	12	-0.09
16(")	// 18	"	11	-0.09
17(")	w 25	"	13	-0.10
18(")	// 32	"	13	-0.10
19(")	w 33	"	13	-0.11
20(")	// 34	"	12	-0.10
21(")	W 35	"	13	-0.11